

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6481

(11)

208 470

Int.Cl.³

3(51) C 08 K 5/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 K/ 2391 344

(22) 20.04.82

(45) 02.05.84

(71) siehe (72)

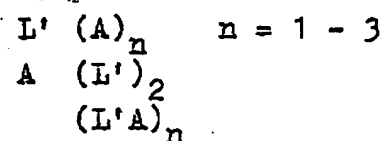
(72) RUEHLMANN, KLAUS, PROF. DR. RER. NAT. HABIL. DIPL.-CHEM.;
JANSEN, IRENE, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; HAMANN, HORST, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
SCHILLING, HANS, DIPL.-CHEM.; DO;
HELBIG, DIETER, DIPL.-CHEM.; DO;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN KV-STABILISATOREN

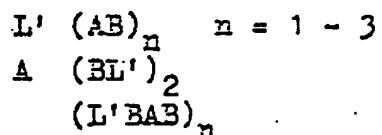
(57) Verfahren zur Lichtstabilisierung von Polymeren durch Zumischen von polymeren UV-Stabilisatoren. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, lichtgeschützte Polymere durch Zumischen hochmolekularer UV-Stabilisatoren herzustellen. Die polymeren UV-Stabilisatoren sollen hydrolysestabil sein, sich bevorzugt an der Oberfläche der zu schützenden Polymeren befinden, mit ihnen weitestgehend verträglich sein und sich bei einer thermischen Behandlung der geschützten Polymeren nicht verflüchtigen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zunächst polymere UV-Stabilisatoren durch Abbruch von anionisch hergestellten „lebenden“ Polyolefinen oder Polyolefin-Polydimethylsiloxanen mit halogenpropylgruppenhaltigen Acyloxy- oder Halogensilanen bzw. -siloxanen und anschließend polymeranaloge nucleophile Substitutionsreaktionen mit hydroxylgruppenhaltigen UV-Stabilisatoren hergestellt und die so gewonnenen hochmolekularen UV-Stabilisatoren anderen Polymeren zugemischt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen UV-Stabilisatoren. Die genannten UV-Stabilisatoren haben folgende allgemeine Formel:



oder Blockcopolymeren

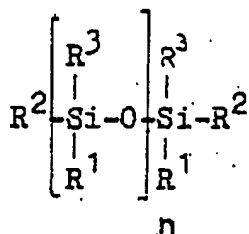


wobei L' = UV-Stabilisatorrest enthaltendes Silan oder Siloxan

A = Polyolefinblock

B = Polysiloxanblock

bedeuten und der eingesetzte Abbrecher L in der Regel der folgenden Formel genügt:



mit R^1 = Halogenpropylrest, der teilweise durch R^3 ersetzt sein kann

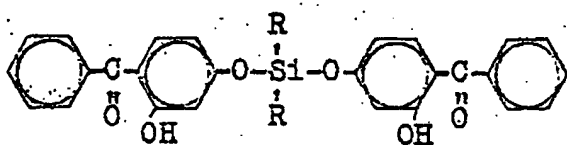
R^2 = hydrolytisch abspaltbare Gruppe, z.B. Halogen-, Acyloxyreste

R^3 = Alkyl- oder Arylrest

Analoge Verbindungen mit trifunktionellen Silaneinheiten oder mit nur einer hydrolysierbaren Gruppe können in gleicher Weise verwendet werden. In L' wurden die Halogenatome der Halogenpropylreste des Abbrechers mittels einer polymeranalogen nukleophilen Substitutionsreaktion durch UV-Stabilisatorreste (z.B. 2-Hydroxy-benzophenon-4-oxyreste) ersetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Technik wird die Lichtstabilisierung von Polymeren meist durch physikalisches Zumischen von UV-Stabilisatoren, wie z.B. Dihydroxybenzophenonether, durchgeführt. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit neigen die angewendeten Substanzen bei der thermischen Verarbeitung jedoch in erheblichem Maße zum Ausschwitzen. Deshalb wurde versucht, weniger flüchtige, höhermolekulare Verbindungen zu entwickeln oder den UV-Stabilisator mit dem zu schützenden Polymer über Kovalenzbindungen zu verknüpfen. Eine technische Lösung wurde in der Synthese von höhermolekularen Verbindungen, wie z.B.



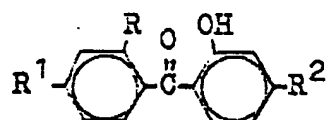
(US 3.352.986)

R: Aryl-, Alkylrest

C₁₋₁₂

gefunden. Prinzipiell ähnliche Verbindungen werden durch Sergeev, V.A. u.a. in Vysokomol. Soedin. Ser. A 19 (1977) 7, 1926-31 beschrieben. Die Si-O-C-Bindungen sind jedoch

nicht hydrolysestabil. Daher werden bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit niedermolekulare Fragmente der geschützten Verbindungen gebildet, die eine ähnlich hohe Flüchtigkeit besitzen, wie die o.g. Dihydroxybenzophenonether. Als höhermolekulare siliciumfreie UV-Stabilisatoren sind u.a. Verbindungen des Typs

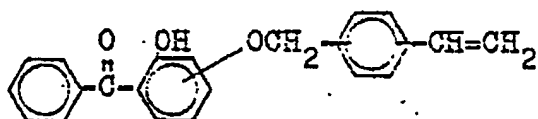


R : H, OH

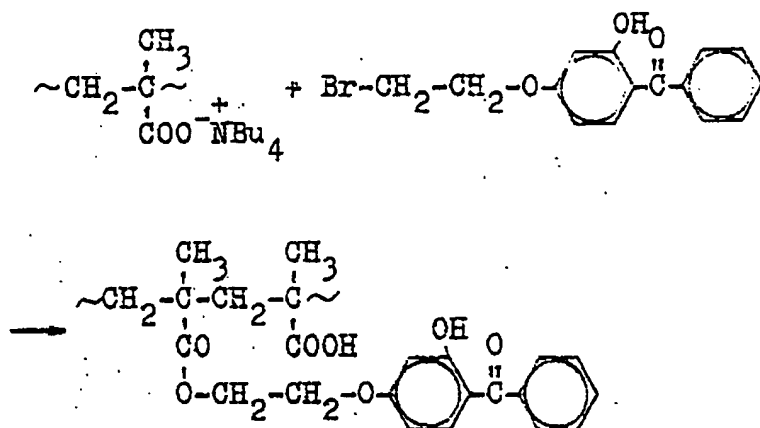
R¹R²: C₁₋₁₂ Alkyl, Alkoxy

[Japan 76 90, 329; Czech. 159 526, Mazur, H., Lewandowska, I.; Roczn.Panstw.Inkl.Mig. 27 (1976) 6, 611-19] sowie ein Bisphenol-A-2,4-dihydroxybenzophenon-Phosgen-Copolymer (Japan 77 03, 639) bekannt geworden.

Eine besonders hohe Verträglichkeit des Stabilisators mit dem Polymer wird erreicht, wenn der UV-Stabilisator die gleichen Monomereinheiten enthält wie das Polymere. Es wurden deshalb geeignet substituierte UV-Stabilisatoren mit dem Monomeren copolymerisiert, aus denen auch die zu schützenden Polymeren aufgebaut sind. In dem japanischen Patent Nr. 75 20, 059 wird die Copolymerisation der Verbindung



mit anderen Monomeren geschützt. In ähnlicher Weise wird die Verbindung 2,4-Dihydroxy-4'-vinyl-benzophenon radikalisch in Styren einpolymerisiert (O.Vogl, Pure Appl.Chem. 51 (1979) 2409-2419). In der gleichen Veröffentlichung gibt Vogl eine andere Möglichkeit der festen Verankerung von UV-Stabilisatoren in Polymeren an, die Veresterung von 4-(2-Bromethoxy)-2-hydroxy-benzophenon mit Poly-(tetrabutylammonium-methacrylat)



Der Nachteil der genannten einpolymerisierten oder höhermolekularen UV-Stabilisatoren besteht darin, daß sie sich nur zu einem geringen Teil an der Oberfläche des Polymeren befinden, wo sie ihre Hauptwirksamkeit besitzen, d.h. ein großer Teil des im Polymer enthaltenen UV-Stabilisator bleibt wirkungslos. Eine Überwindung dieses Nachteiles erreichen die Autoren der Patente DE OS 2.346.419, US 3.341.493 durch Auftragen eines UV-Stabilisator enthaltenden Überzuges nach der Verformung des Polymeren. Damit wird gesichert, daß sich der UV-Stabilisator an der Oberfläche des Polymeren befindet. Nachteilig ist, daß schon bei geringem mechanischen Abrieb der UV-Stabilisator vollständig verloren geht.

Eine weitere Möglichkeit ist die kovalente Bindung des Stabilisators über einen Polysiloxanrest an das Polymer. (WP C 08K/239 133/6). Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß der Stabilisatoreinbau an eine bestimmte Darstellungsweise (z.B. anionische Polymerisation) gebunden ist. Meistens werden die zu schützenden Polymeren jedoch durch radikalische Polymerisation der Monomeren hergestellt. Bekannt ist, daß Polyolefin-Polysiloxan-Copolymere in Polyolefinen bevorzugt in die Oberflächenschichten wandern, so daß die Außenschicht eines Polystyren-Polydimethylsiloxan-Copolymeren enthaltenden Polystyrens aus reinem Polydi-

methyilsiloxan besteht (Clark, D.T.; Dilke, A.; Poeling, J.; Thomas, H.R.; Faraday Discuss.Chem.Soc. 60 (1976) 183-95).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, nichtflüchtige, hydrolysestabile, polymere UV-Stabilisatoren zu gewinnen, die mit dem zu schützenden Polymer gut verträglich sind und gewährleisten, daß die UV-Stabilisatorreste bevorzugt in den Oberflächenschichten konzentriert sind. Auf diese Weise soll mit einem relativ geringen Anteil an UV-Stabilisator ein maximaler Lichtschutz der Polymeren erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

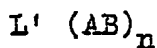
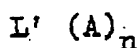
Aufgabe der Erfindung ist es, hochmolekulare UV-Stabilisatoren herzustellen, die mit dem zu schützenden Polymeren weitestgehend verträglich, hydrolysestabil und nicht flüchtig sind und sich bevorzugt in den Oberflächenschichten befinden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß UV-stabilisatorhaltige Polymeren hergestellt werden, die aus einem Polyolefin bzw. Polyolefin-Polydimethylsiloxan bestehen, das Silan- oder Siloxanreste mit UV-Stabilisatorgruppen enthält. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der anderen Polymeren zumischbaren polymeren UV-Stabilisatoren besteht in einer anionischen Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen oder von Olefinen und cyclischen Siloxanen und dem Abbruch der Polymerisation mit reaktiven halogenpropylgruppenhaltigen Siliciumverbindungen. Durch anschließende polymeranaloge nukleophile Substitution der Halogenatome der Halogenpropylgruppen werden hydroxylgruppenhaltige UV-Stabilisatorreste eingeführt. Die anionische Polymerisation wird bevorzugt in aprotischen (z.B. Hexan) oder aprotisch dipolaren Lösungsmitteln (z.B. Tetrahydrofuran-THF) durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur liegt

bei -80 bis +50°C.

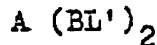
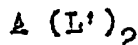
Als Initiator werden metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems (z.B. Li-Alkyle) oder Alkalimetallaromaten (z.B. Na- oder K-Naphthalin) verwendet.

Bei der Polymerisation oder Copolymerisation der Olefine, wie z.B. Styren, Butadien oder Acrylnitril, entstehen Polymeranionen C_n^- oder -dianionen C_n^{2-} . Bei der Copolymerisation der Olefine mit cyclischen Siloxanen, wie z.B. Hexamethylcyclotrisiloxanen (D_3) oder Oktamethylcyclotetrasiloxan (D_4), entstehen in Abhängigkeit vom verwendeten Initiator Polymeranionen des Typs AB^- bzw. BAB^- . (A: Polyolefin, B: Polysiloxan) mit Silanolatendgruppen. Diese Polymermono- oder -dianionen werden bei Zimmertemperatur mit mono-, di- oder trifunktionellen halogensgruppenhaltigen Siliciumverbindungen als Abbrecher umgesetzt. Anschließend werden die Halogenpropylgruppen in einer polymeranalogen nukleophilen Substitutionsreaktion durch UV-Stabilisatorreste (z.B. 2-Hydroxybenzophenon-4-oxyreste) ersetzt. Dabei entstehen Produkte der allgemeinen Formeln:

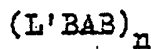


$$n = 1 - 3$$

bzw.

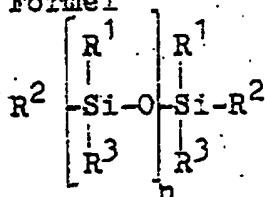


$L' =$ UV-Stabilisatorrest enthaltendes Silan oder Siloxan



A = Polyolefinblock
B = Polysiloxanblock

Um den erfindungsgemäßen Siliciumabbrecher der allgemeinen Formel



$R^1 =$ Halogenpropylrest, der teilweise durch R^3 ersetzt sein kann

$R^2 =$ hydrolysierbare Gruppe

$R^3 =$ Alkyl- bzw. Arylrest

$$n = 0 - 20$$

zu erhalten, werden durch bekannte Methoden Halogen- oder Acyloxyhydrogensilane an die C=C-Doppelbindung von Allylhalogeniden addiert. Die beschriebenen Siliciumverbindungen können mit einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch partiell zu Oligo- oder Polysiloxanen mit hydrolysierbaren Endgruppen hydrolysiert werden. Mit den beschriebenen halogenpropylgruppenhaltigen Silanen oder Siloxanen werden die "lebenden" Polymerketten abgebrochen. Die sich anschließende polymeranaloge nukleophile Reaktion der Halogenpropylgruppen enthaltenden Copolymeren mit hydroxylgruppenhaltigen UV-Stabilisatoren unter Bildung von C-O-C-Bindungen erfolgt ebenfalls nach bekannten Methoden.

Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Nichtflüchtigkeit des zugesetzten UV-Stabilisators, seine Hydrolysestabilität und Verträglichkeit mit dem Polymeren sowie die Anreicherung des Stabilisators an der Oberfläche des Polymeren.

Die genannten Vorteile stellen einen technischen Fortschritt der bisher bekannten Lösungen dar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von Polybutadien des Typs L'(A)₂

30 g (0,55 Mol) Butadien werden mit 0,96 g ($1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 14,3 ml Hexan) als Initiator in Hexan bei 50°C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend wird mit dem chlorpropylhaltigen Abbrecher, hergestellt durch Addition von Methylchlorosilan an Allylchlorid, abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird das Polymer aus der Lösung mit Methanol gefällt und nochmals mit Methanol umgefällt. Anschließend wird das Polymer in 100 ml THF (Tetrahydrofuran) gelöst und mit 2,4 g (0,01 Mol) 2,4-Dihydroxybenzophenon sowie 1 g K₂CO₃ in 300 ml DMF (Dimethylformamid) 90 min auf 120°C erwärmt.

Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt und nochmals umgefällt. Das Polymer wird eine Woche im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

M_n : 3900

Gew.-% Stabilisator: 5,5

Der beschriebene UV-Stabilisator eignet sich besonders zur Stabilisierung von polybutadienhaltigen Polymeren.

Zur Herstellung geringer Mengen des stabilisierten Polymeren werden die entsprechende Menge des hochmolekularen UV-Stabilisators zusammen mit Polybutadien in einem Vibrator nach M.v.Ardenne vermischt. Für größere Mengen eignen sich alle bekannten Mischverfahren.

Beispiel 2: Herstellung von Polybutadien-Polydimethylsiloxan-Copolymer des Typs L'(AB)₂

37,4 g (0,69 Mol) Butadien werden mit 1,19 g ($1,87 \cdot 10^{-2}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 17,8 ml Hexan) als Initiator in Hexan bei 50°C unter inertem Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 17,5 g (0,078 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D₃) gelöst in 50 ml THF zugesetzt. Nach beendeter Copolymerisation wird wie in Beispiel 1 abgebrochen und aufgearbeitet. Anschließend wird das Copolymerisat in 100 ml THF gelöst und mit 4,4 g (0,02 Mol) 2,4-Dihydroxybenzophenon und 1,85 g K₂CO₃ in 400 ml DMF 90 min auf 120°C erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt, mit Hexan versetzt, um Homopolysiloxan herauszulösen, und nochmals umgefällt, Trocknung siehe Beispiel 1. Zumischen siehe Beispiel 1.

M_n : 5600

Gew.-% Stabilisator: 3,8

Gew.-% Si: 6,7

Beispiel 3: Herstellung von Polystyren des Typs A(L')₂

15,64 g (0,15 Mol) Styren werden mit 0,21 g ($1,26 \cdot 10^{-3}$ Mol) K-Naphthalin (gelöst in 1 ml THF) als Initiator in THF bei -78°C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend wird mit chlorpropylhaltigem Abbrecher, hergestellt durch Addition von Dimethylchlorhydrogensilan an Allylchlorid, abgebrochen. Aufarbeitung siehe Beispiel 1. Anschließend wird das Polymer in 100 ml THF gelöst und mit 1,4 g ($6 \cdot 10^{-3}$ Mol) 2,4-Dihydroxybenzophenon sowie 1 g K_2CO_3 in 150 ml DMF 90 min auf 120°C erhitzt.

Aufarbeitung siehe Beispiel 1. Zumischen siehe Beispiel 1.

\bar{M}_n : 25 200

Gew.-% UV-Stabilisator: 1,7

Gew.-% Si: 19

Beispiel 4: Herstellung von Polystyren-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs A(BL')₂

15,64 g (0,15 Mol) Styren werden mit 0,21 g ($1,26 \cdot 10^{-3}$ Mol) K-Naphthalin (gelöst in 1 ml THF) als Initiator in THF bei -78°C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 15,64 g (0,07 Mol) Hexamethyldisiloxan (D_3), gelöst in 40 ml THF, zugesetzt bei Zimmertemperatur und die Mischung auf 30°C erhitzt. Nach beendeter Copolymerisation wird mit chlorpropylhaltigem Abbrecher, hergestellt durch Addition von Dimethylchlorsilan an Allylchlorid, abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt, mit Hexan versetzt, um Homopolysiloxan herauszulösen, und nochmals umgefällt, Umsetzung mit 2,4-Dihydroxybenzophenon und Aufarbeitung siehe Beispiel 1. Zumischen siehe Beispiel 1.

\bar{M}_n : 100 000

Gew.-% Si: 18,9

Gew.-% UV-Stabilisator: 0,42

239134 4

- 10 -

Die in den Beispielen 3 und 4 beschriebenen UV-Stabilisatoren eignen sich besonders zur Stabilisierung von polystyrenhaltigen Polymeren.

Erfindungsanspruch

Herstellung von polymeren Lichtstabilisatoren, gekennzeichnet dadurch, daß hydrolysestabile, nichtflüchtige, mit den zu stabilisierenden Polymeren verträgliche und sich an der Oberfläche anreichernde UV-Stabilisatorgruppenhaltige Polymere durch anionische Polymerisation von Olefinen bzw. Blockcopolymerisation von Olefinen und cyclischen Siloxanen, Abbruch der Polymerisation mit halogenpropylgruppenhaltigen reaktiven Siliciumverbindungen und anschließende Verknüpfung mit hydroxylgruppenhaltigen UV-Stabilisatoren in einer polymeranalogen nukleophilen Substitutionsreaktion unter Bildung von C-O-C-Bindungen gewonnen werden.